

**BEST AVAILABLE COPY**

**10/552993**

DOCKET NO.: 279095US26PCT

**JCO5 Rec'd PCT/PTO 13 OCT 2005**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Shingo HISHIYA

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/05251

INTERNATIONAL FILING DATE: April 13, 2004

FOR: METHOD AND APPARATUS FOR PROCESSING ORGANOSILOXANE FILM

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

**COUNTRY**  
Japan

**APPLICATION NO**  
2003-121587

**DAY/MONTH/YEAR**  
25 April 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/05251.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

*Steven P. Weihrouch*

Steven P. Weihrouch  
Attorney of Record  
Registration No. 32,829  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

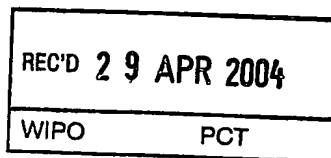
13. 4. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 2 5 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 2 1 5 8 7  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 2 1 5 8 7]



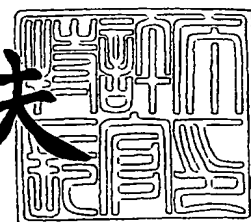
出 願 人  
Applicant(s): 東京エレクトロン株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 3 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 JPP031023

【提出日】 平成15年 4月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/31

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター  
東京エレクトロン株式会社内

    【氏名】 菱屋 晋吾

【特許出願人】

    【識別番号】 000219967

    【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095407

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 木村 満

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 038380

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9718281

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱処理方法及び熱処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液を基板に塗布することにより該基板に形成された塗布膜を所定の温度で焼成して層間絶縁膜を形成する熱処理方法であって、

前記塗布膜が形成された基板を反応室内に収容する収容工程と、

前記反応室内を所定の温度に維持して前記塗布膜を焼成する焼成工程と、  
を備え、

前記焼成工程は、

前記反応室内を前記塗布膜の加水分解反応を促進可能な pH 雰囲気下に維持するとともに該反応室内を所定の温度に維持して、前記塗布膜を加熱する第 1 加熱工程と、

前記反応室内を前記塗布膜の縮合反応を促進可能な pH 雰囲気下に維持するとともに該反応室内を所定の温度に維持して、前記塗布膜を加熱する第 2 加熱工程と、

を含む、ことを特徴とする熱処理方法。

【請求項 2】

前記焼成工程では、前記反応室内を酸性雰囲気下にすることが可能な酸性ガス、または、前記反応室内をアルカリ性雰囲気下にすることが可能なアルカリ性ガスを、前記反応室内に供給することにより、前記反応室内を所定の pH 雰囲気下に維持する、ことを特徴とする請求項 1 に記載の熱処理方法。

【請求項 3】

前記酸性ガスに水素を用い、前記アルカリ性ガスにアンモニアを用いる、ことを特徴とする請求項 2 に記載の熱処理方法。

【請求項 4】

前記第 1 加熱工程では、前記反応室内を酸性雰囲気下に維持し、前記第 2 加熱工程では、前記反応室内をアルカリ性雰囲気下に維持する、ことを特徴とする請

求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の熱処理方法。

【請求項 5】

前記第 1 加熱工程では、前記反応室内をバーク温度～キュア温度の所定の温度に維持し、前記第 2 加熱工程では、前記反応室内をキュア温度に維持する、ことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の熱処理方法。

【請求項 6】

前記第 1 加熱工程では、前記反応室内を 25℃～400℃に維持し、前記第 2 加熱工程では、前記反応室内を 150℃～400℃に維持する、ことを特徴とする請求項 5 に記載の熱処理方法。

【請求項 7】

前記第 1 加熱工程では、前記第 2 加熱工程における所定の温度まで、前記反応室内を昇温する、ことを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の熱処理方法。

【請求項 8】

有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液を基板に塗布することにより該基板に形成された塗布膜を所定の温度で焼成して層間絶縁膜を形成する熱処理装置であって、

前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱手段と、

前記反応室内を所定の pH 雰囲気下に維持する pH 調整手段と、

前記 pH 調整手段を制御して前記反応室内を所定の pH 雰囲気下に維持するとともに、前記反応室内が所定の温度に維持されるように前記加熱手段を制御する制御手段と、

を備える、ことを特徴とする熱処理装置。

【請求項 9】

前記制御手段は、

前記反応室内を前記塗布膜の加水分解反応を促進可能な pH 雰囲気下に維持するとともに該反応室内を所定の温度に維持して、前記塗布膜を加熱制御する第 1 制御手段と、

前記反応室内を前記塗布膜の縮合反応を促進可能な pH 雰囲気下に維持すると

ともに該反応室内を所定の温度に維持して、前記塗布膜を加熱制御する第2制御手段と、

を備える、ことを特徴とする請求項8に記載の熱処理装置。

【請求項10】

前記p h調整手段は、前記反応室内を酸性雰囲気下にすることが可能な酸性ガス、または、前記反応室内をアルカリ性雰囲気下にすることが可能なアルカリ性ガスを、前記反応室内に供給するガス供給手段である、ことを特徴とする請求項8または9に記載の熱処理装置。

【請求項11】

前記酸性ガスは水素であり、前記アルカリ性ガスはアンモニアである、ことを特徴とする請求項8乃至10のいずれか1項に記載の熱処理装置。

【請求項12】

前記第1制御手段は、前記反応室内を酸性雰囲気下に維持し、

前記第2制御手段は、前記反応室内をアルカリ性雰囲気下に維持する、ことを特徴とする請求項9乃至11のいずれか1項に記載の熱処理装置。

【請求項13】

前記第1制御手段は、前記反応室内をバーク温度～キュア温度の所定の温度に維持し、

前記第2制御手段は、前記反応室内をキュア温度に維持する、ことを特徴とする請求項9乃至12のいずれか1項に記載の熱処理装置。

【請求項14】

前記第1制御手段は、前記反応室内を25℃～400℃に維持し、

前記第2制御手段は、前記反応室内を150℃～400℃に維持する、ことを特徴とする請求項13に記載の熱処理装置。

【請求項15】

前記第1制御手段は、前記第2制御手段により維持される所定の温度まで、前記反応室内を昇温する、ことを特徴とする請求項9乃至14のいずれか1項に記載の熱処理装置。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、熱処理方法及び熱処理装置に関し、詳しくは、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液を塗布して塗布膜が形成された基板を熱処理する熱処理方法及び熱処理装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

L S I の高速化に伴い、層間絶縁膜には、その比誘電率を低くすることが求められている。低誘電率の層間絶縁膜を得る方法としては、例えば、基板としての半導体ウエハ上に、有機官能基を有するポリシロキサンのような低誘電率の材料からなる塗布液をスピンコーティングして塗布膜を形成し、形成した塗布膜を熱処理（焼成）する方法がある。

## 【0003】

この方法における塗布膜の焼成処理は、例えば、400℃～450℃の焼成温度で、約30分焼成が行われる。また、有機官能基の分解を防ぐため、焼成処理は窒素雰囲気下で行われる（例えば、特許文献1参照）。

## 【0004】

## 【特許文献1】

特開 2001-308089号公報

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところで、L S I の多層配線化・微細化に伴い、層間絶縁膜には、低誘電率特性の他に、処理温度の低温化が求められている。これは、多層になると、既に形成された膜が、その後の熱処理による熱履歴を繰り返し受けてしまうので、その熱履歴をできるだけ低減するためである。また、半導体製造技術分野では、処理時間の短縮化が常に求められている。しかし、処理温度を低くしたり、処理時間を短くしたりすると、塗布膜の熱処理が十分に行われなくなるおそれがあり、低誘電率の層間絶縁膜が得られ難いという問題がある。

## 【0006】

本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、低い熱処理温度で低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる熱処理方法及び熱処理装置を提供することを目的とする。

また、本発明は、低温、かつ、短時間の熱処理により低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる熱処理方法及び熱処理装置を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、この発明の第1の観点にかかる熱処理方法は、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液を基板に塗布することにより該基板に形成された塗布膜を所定の温度で焼成して層間絶縁膜を形成する熱処理方法であって、

前記塗布膜が形成された基板を反応室内に収容する収容工程と、  
前記反応室内を所定の温度に維持して前記塗布膜を焼成する焼成工程と、  
を備え、

前記焼成工程は、  
前記反応室内を前記塗布膜の加水分解反応を促進可能なpH雰囲気下に維持するとともに該反応室内を所定の温度に維持して、前記塗布膜を加熱する第1加熱工程と、

前記反応室内を前記塗布膜の縮合反応を促進可能なpH雰囲気下に維持するとともに該反応室内を所定の温度に維持して、前記塗布膜を加熱する第2加熱工程と、  
を含む、ことを特徴とする。

#### 【0008】

この構成によれば、第1加熱工程で塗布膜の加水分解反応を促進され、第2加熱工程で塗布膜の縮合反応が促進される。このため、塗布膜の焼成反応が促進され、低い熱処理温度でも、焼成反応が十分に進行し、低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。また、熱処理時間が短くても、焼成反応が十分に進行し、低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。

#### 【0009】



前記焼成工程では、例えば、前記反応室内を酸性雰囲気下にすることが可能な酸性ガス、または、前記反応室内をアルカリ性雰囲気下にすることが可能なアルカリ性ガスを、前記反応室内に供給することにより、前記反応室内を所定の pH 雰囲気下に維持する。

#### 【0010】

前記酸性ガスとしては、例えば、水素があり、前記アルカリ性ガスとしては、例えば、アンモニアがある。前記第1加熱工程では、前記反応室内を酸性雰囲気下に維持し、前記第2加熱工程では、前記反応室内をアルカリ性雰囲気下に維持することが好ましい。

#### 【0011】

前記第1加熱工程では、前記反応室内をベーク温度～キュア温度の所定の温度に維持し、前記第2加熱工程では、前記反応室内をキュア温度に維持することが好ましい。この場合、前記第1加熱工程では、例えば、前記反応室内を25℃～400℃に維持し、前記第2加熱工程では、例えば、前記反応室内を150℃～400℃に維持する。

#### 【0012】

前記第1加熱工程では、前記第2加熱工程における所定の温度まで、前記反応室内を昇温することが好ましい。

#### 【0013】

この発明の第2の観点にかかる熱処理装置は、  
有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液を基板に塗布することにより該基板に形成された塗布膜を所定の温度で焼成して層間絶縁膜を形成する熱処理装置であって、

前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱手段と、

前記反応室内を所定の pH 雰囲気下に維持する pH 調整手段と、

前記 pH 調整手段を制御して前記反応室内を所定の pH 雰囲気下に維持するとともに、前記反応室内が所定の温度に維持されるように前記加熱手段を制御する制御手段と、

を備える、ことを特徴とする。

## 【0014】

この構成によれば、反応室内が塗布膜の焼成に適したp h雰囲気下に維持される。このため、塗布膜の焼成反応が促進され、低い熱処理温度でも、焼成反応が十分に進行し、低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。また、熱処理時間が短くても、焼成反応が十分に進行し、低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。

## 【0015】

前記制御手段は、

前記反応室内を前記塗布膜の加水分解反応を促進可能なp h雰囲気下に維持するとともに該反応室内を所定の温度に維持して、前記塗布膜を加熱制御する第1制御手段と、

前記反応室内を前記塗布膜の縮合反応を促進可能なp h雰囲気下に維持するとともに該反応室内を所定の温度に維持して、前記塗布膜を加熱制御する第2制御手段と、を備えることが好ましい。この場合、第1制御手段により塗布膜の加水分解反応を促進され、第2制御手段により塗布膜の縮合反応が促進される。

## 【0016】

前記p h調整手段としては、例えば、前記反応室内を酸性雰囲気下にすることが可能な酸性ガス、または、前記反応室内をアルカリ性雰囲気下にすることが可能なアルカリ性ガスを、前記反応室内に供給するガス供給手段がある。

## 【0017】

前記酸性ガスとしては、例えば、水素があり、前記アルカリ性ガスとしては、例えば、アンモニアがある。前記第1制御手段は、例えば、前記反応室内を酸性雰囲気下に維持し、前記第2制御手段は、例えば、前記反応室内をアルカリ性雰囲気下に維持する。

## 【0018】

前記第1制御手段は、前記反応室内をバーク温度～キュア温度の所定の温度に維持し、前記第2制御手段は、前記反応室内をキュア温度に維持することが好ましい。この場合、前記第1制御手段は、例えば、前記反応室内を25℃～400℃に維持し、前記第2制御手段は、例えば、前記反応室内を150℃～400℃

に維持する。

#### 【0019】

前記第1制御手段は、前記第2制御手段により維持される所定の温度まで、前記反応室内を昇温することが好ましい。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態にかかる熱処理方法及び熱処理装置について、図1に示すバッチ式縦型熱処理装置を用いた場合を例に説明する。まず、本実施の形態の熱処理装置1について説明する。

#### 【0021】

図1に示すように、熱処理装置1は、長手方向が垂直方向に向けられた略円筒状の反応管2を備えている。反応管2は、内管3と、内管3を覆うとともに内管3と一定の間隔を有するように形成された有天井の外管4とから構成された二重管構造を有する。内管3及び外管4は、耐熱材料、例えば、石英により形成されている。

#### 【0022】

外管4の下方には、筒状に形成されたステンレス鋼（SUS）からなるマニホールド5が配置されている。マニホールド5は、外管4の下端と気密に接続されている。また、内管3は、マニホールド5の内壁から突出するとともに、マニホールド5と一体に形成された支持リング6に支持されている。

#### 【0023】

マニホールド5の下方には蓋体7が配置され、ポートエレベータ8により蓋体7は上下動可能に構成されている。そして、ポートエレベータ8により蓋体7が上昇すると、マニホールド5の下方側が閉鎖される。

#### 【0024】

蓋体7には、例えば、石英からなるウエハポート9が載置されている。ウエハポート9は、塗布膜が形成された半導体ウエハ10（基板）が垂直方向に所定の間隔をおいて複数枚収容可能に構成されている。塗布膜は、例えば、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液をスピニングすることにより半導

体ウエハ 10 に形成される。この塗布膜を熱処理装置 1 により熱処理（焼成）することにより半導体ウエハ 10 に層間絶縁膜、例えば、有機官能基を有するポリシロキサンからなる絶縁膜のように低誘電率の絶縁膜が形成される。

#### 【0025】

反応管 2 の周囲には、反応管 2 を取り囲むように断熱体 11 が設けられている。断熱体 11 の内壁面には、例えば、抵抗発熱体からなる昇温用ヒータ 12 が設けられている。この昇温用ヒータ 12 により反応管 2 の内部が所定の温度に加熱され、この結果、半導体ウエハ 10 が所定の温度に加熱される。

#### 【0026】

マニホールド 5 の側面には、反応管 2 内を酸性雰囲気下にすることが可能な酸性ガスを導入する酸性ガス導入管 13 が挿通されている。なお、図 1 では酸性ガス導入管 13 を一つだけ描いている。酸性ガス導入管 13 は、内管 3 内を臨むように配設されている。例えば、図 1 に示すように、酸性ガス導入管 13 は、支持リング 6 より下方（内管 3 の下方）のマニホールド 5 の側面に挿通されている。酸性ガス導入管 13 は、図示しないマスフローコントローラ等を介して、図示しない所定の酸性ガス供給源に接続されている。酸性ガスとしては、例えば、水素がある。

#### 【0027】

また、マニホールド 5 の側面には、反応管 2 内をアルカリ性雰囲気下にすることが可能なアルカリ性ガスを導入するアルカリ性ガス導入管 14 が挿通されている。なお、図 1 ではアルカリ性ガス導入管 14 を一つだけ描いている。アルカリ性ガス導入管 14 は、内管 3 内を臨むように配設されている。例えば、図 1 に示すように、アルカリ性ガス導入管 14 は、支持リング 6 より下方（内管 3 の下方）のマニホールド 5 の側面に挿通されている。アルカリ性ガス導入管 14 は、図示しないマスフローコントローラ等を介して、図示しない所定のアルカリ性ガス供給源に接続されている。アルカリ性ガスとしては、例えば、アンモニアがある。

#### 【0028】

マニホールド 5 の側面には排気口 15 が設けられている。排気口 15 は支持リ

ング 6 より上方に設けられており、反応管 2 内の内管 3 と外管 4 との間に形成された空間に連通する。そして、内管 3 で発生した排ガス等が内管 3 と外管 4 との間の空間を通過して排気口 15 に排気される。また、マニホールド 5 の側面の排気口 15 の下方には、パージガスとしての窒素を供給するパージガス供給管 16 が挿通されている。

#### 【0029】

排気口 15 には排気管 17 が気密に接続されている。排気管 17 には、その上流側から、バルブ 18 と、真空ポンプ 19 とが介設されている。バルブ 18 は、その開度を調整して、反応管 2 内の圧力を所定の圧力に制御する。真空ポンプ 19 は、排気管 17 を介して反応管 2 内のガスを排気するとともに、反応管 2 内の圧力を調整する。

#### 【0030】

なお、排気管 17 には、図示しないトラップ、スクラバー等が介設されており、反応管 2 から排気された排ガスを、無害化した後、熱処理装置 1 外に排気するように構成されている。

#### 【0031】

また、ボートエレベータ 8、昇温用ヒータ 12、酸性ガス導入管 13、アルカリ性ガス導入管 14、パージガス供給管 16、バルブ 18、及び、真空ポンプ 19 には、制御部 20 が接続されている。制御部 20 は、マイクロプロセッサ、プロセスコントローラ等から構成され、熱処理装置 1 の各部の温度、圧力等を測定し、測定データに基づいて、上記各部に制御信号等を出力し、熱処理装置 1 の各部を、例えば、図 2 に示すレシピ（タイムシーケンス）に従って制御する。

#### 【0032】

次に、以上のように構成された熱処理装置 1 を用いた熱処理方法について説明する。本実施の形態では、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液を半導体ウエハ 10 にスピンコーティングすることにより形成された塗布膜を、熱処理装置 1 を用いて熱処理（焼成）する場合を例に説明する。また、酸性ガスに水素を用い、アルカリ性ガスにアンモニアを用いた場合を例に説明する。以下の説明において、熱処理装置 1 を構成する各部の動作は、制御部 20 によりコントロ

ールされている。

#### 【0033】

まず、昇温用ヒータ12により、反応管2内をベーク温度～キュア温度（例えば、25℃～400℃）の所定の温度、本例では図2（a）に示すように200℃に加熱し、ポートエレベータ8により蓋体7が下げられた状態で、塗布膜が形成された半導体ウエハ10を収容したウエハポート9を蓋体7上に載置する。次に、ポートエレベータ8により蓋体7を上昇させ、半導体ウエハ10を反応管2内にロードする。これにより、半導体ウエハ10を反応管2の内管3内に収容するとともに、反応管2を密閉する（ロード工程）。

#### 【0034】

反応管2を密閉した後、バルブ18の開度を制御しつつ、真空ポンプ19を駆動させて反応管2内のガスを排出し、反応管2内の減圧を開始する。反応管2内のガスの排出は、反応管2内の圧力を所定の圧力、本例では図2（b）に示すように133Pa（1Torr）になるまで行う（安定化工程）。

#### 【0035】

反応管2内が所定の圧力で安定すると、酸性ガス導入管13から酸性ガスとしての水素を所定量、本例では図2（c）に示すように2リットル/minを内管3内に導入して塗布膜を加熱する。このように、反応管2内に水素を導入することにより、反応管2内が酸性雰囲気下になり、半導体ウエハ10の塗布膜が酸性雰囲気下で加熱される。

#### 【0036】

塗布膜を200℃の酸性雰囲気下で所定時間加熱した後、昇温用ヒータ12により、反応管2内を所定のキュア温度（例えば、150℃～400℃）、本例では図2（a）に示すように、350℃まで反応管2内を昇温するとともに、半導体ウエハ10の塗布膜を酸性雰囲気下で加熱する（第1加熱工程）。本例では図2（a）に示すように、反応管2内の温度が1分間に30℃上昇する（30℃/分）ように、昇温用ヒータ12を制御して反応管2内を昇温している。このように、第1加熱工程で反応管2内の温度をキュア温度まで昇温しているため、昇温に伴う時間を別途設ける必要がなくなり、塗布膜の焼成時間を短縮することがで

きる。

#### 【0037】

反応管 2 内の温度が所定のキュア温度（350℃）になると、酸性ガス導入管 13 からの水素の供給を停止し、第 1 加熱工程を終了する。このように、第 1 加熱工程では、半導体ウエハ 10 の塗布膜の加熱を、酸性雰囲気下で、反応管 2 内の温度がベーク温度以上の所定の温度から所定のキュア温度になるまで行う。

#### 【0038】

次に、バルブ 18 の開度を制御しつつ、真空ポンプ 19 を駆動させて、反応管 2 内のガスを排出するとともに、パージガス供給管 16 から所定量の窒素を供給して、反応管 2 内のガス（水素）を排気管 17 に排出する（第 1 パージ工程）。なお、反応管 2 内のガスを速く、かつ確実に排出するために、反応管 2 内のガスの排出及び窒素の供給を複数回繰り返すサイクルパージを行うことが好ましい。

#### 【0039】

反応管 2 内のガスを排出すると、パージガス供給管 16 からの窒素の供給を停止する。そして、アルカリ性ガス導入管 14 からアルカリ性ガスとしてのアンモニアを所定量、本例では図 2（d）に示すように 2 リットル/min を内管 3 内に導入して塗布膜を加熱する（第 2 加熱工程）。このように、反応管 2 内にアンモニアを導入することにより、反応管 2 内がアルカリ性雰囲気下になり、半導体ウエハ 10 の塗布膜がアルカリ性雰囲気下で加熱される。この加熱により塗布膜が焼成され、半導体ウエハ 10 に層間絶縁膜が形成される。

#### 【0040】

ここで、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液が塗布されることにより形成された塗布膜の焼成（熱処理）について説明する。有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布膜に熱エネルギーが加えられると、まず、加水分解反応が起こり、続いて縮合反応が起こることにより塗布膜が焼成され、この結果、低誘電率の層間絶縁膜が形成される。図 3 に、加水分解反応及び縮合反応の相対的な反応速度（相対速度）と pH との関係を示す。

#### 【0041】

図 3 に示すように、加水分解反応は、酸性雰囲気下、特に、 $\text{pH} < 4.5$  のよ

うな酸性雰囲気下で行うことにより、その相対速度が速くなる。すなわち、酸性雰囲気下とすることにより、塗布膜の加水分解反応が進行しやすくなる。一方、縮合反応は、 $p h > 4.5$ で行うことにより、その相対速度が速くなる。すなわち、 $p h > 4.5$ とすることにより、塗布膜の縮合反応が進行しやすくなる。特に、縮合反応は、 $p h = 8$ 付近で行うことにより、その反応速度が相対的に最も速くなる。また、反応管 2 内を  $p h > 4.5$  の酸性雰囲気下に制御するよりも、アルカリ性雰囲気下 ( $p h > 7$ ) に制御する方が容易である、このため、縮合反応は、アルカリ性雰囲気下 ( $p h > 7$ ) で行うことが好ましい。従って、熱処理の初期 (加水分解反応時) においては、反応管 2 内が  $p h < 4.5$  のような酸性雰囲気下であることが好ましく、熱処理の後期 (縮合反応時) においては、反応管 2 内がアルカリ性雰囲気下であることが好ましい。

#### 【0042】

本実施の形態では、第 1 加熱工程で酸性雰囲気下で加熱しているので、加水分解反応を促進することができるとともに、第 2 加熱工程でアルカリ性雰囲気下で加熱しているので、縮合反応を促進することができる。このため、熱処理 (焼成反応) が促進され、熱処理温度を、例えば、従来の  $400^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$  から  $350^{\circ}\text{C}$  のように低くしても、焼成反応が十分に進行し、低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。また、熱処理時間が短くなっても、焼成反応が十分に進行し、低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。

#### 【0043】

次に、バルブ 18 の開度を制御しつつ、真空ポンプ 19 を駆動させて、反応管 2 内のガスを排出するとともに、パージガス供給管 16 から所定量の窒素を供給して、反応管 2 内のガス (アンモニア) を排気管 17 に排出する (第 2 パージ工程)。なお、反応管 2 内のガスを速く、かつ確実に排出するために、反応管 2 内のガスの排出及び窒素の供給を複数回繰り返すサイクルパージを行うことが好ましい。

#### 【0044】

続いて、バルブ 18 の開度を制御しつつ、真空ポンプ 19 を駆動させて、反応管 2 内のガスを排気管 17 に排出する。また、反応管 2 内の圧力を常圧に戻し、



ポートエレベータ 8 により蓋体 7 を下降させることにより、半導体ウエハ 10 をアンロードする（アンロード工程）。

#### 【0045】

次に、本実施の形態の効果を確認するため、塗布膜が形成された半導体ウエハ 10 を、熱処理装置 1 を用いて熱処理（焼成）する際の第 2 加熱工程の加熱温度及び加熱時間を変化させた場合について、形成された層間絶縁膜の比誘電率を測定した。本例では、図 4 に示すように、第 2 加熱工程が加熱温度 350℃、30 分の場合（実施例 1）、加熱温度 350℃、15 分の場合（実施例 2）、加熱温度 350℃、5 分の場合（実施例 3）、加熱温度 300℃、30 分の場合（実施例 4）について行った。この結果を図 5 に示す。また、比較のため、従来の窒素雰囲気下で塗布膜を焼成した場合の層間絶縁膜の比誘電率についても図 5 中に示す。

#### 【0046】

なお、塗布膜は、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液を半導体ウエハ 10 にスピンコーティングすることにより形成した。また、層間絶縁膜の比誘電率は、得られた層間絶縁膜にアルミニウムあるいはアルミニウムと銅が混合された電極パターンを形成したサンプルを作成し、このサンプルを 100 kHz の周波数で、LCR メータを用いて CV 法により測定した。図 5 にキュア温度（熱処理温度）と比誘電率との関係を示す。

#### 【0047】

図 5 に示すように、加熱温度を従来の 400℃以上から 350℃や 300℃に低くしても低誘電率の層間絶縁膜を形成することができることが確認できた。また、加熱時間（第 2 加熱工程での熱処理時間）を 5 分間と短くしても低誘電率の層間絶縁膜を形成することができることが確認できた。このように、低い熱処理温度で低誘電率の層間絶縁膜を得ることができたのは、塗布膜の加水分解反応及び縮合反応が促進可能な pH 雰囲気下に反応管 2 内を制御することにより、焼成反応が十分に進行したためと考えられる。また、熱処理時間が 5 分のように短くなくても、低誘電率の層間絶縁膜を得ることができたのは、塗布膜の加水分解反応及び縮合反応が促進可能な pH 雰囲気下に反応管 2 内を制御することにより、

焼成反応が十分に進行したためと考えられる。

#### 【0048】

また、第1加熱工程及び第2加熱工程での加熱温度、加熱時間を図6に示す条件とした場合について、同様に塗布膜を焼成し、形成した層間絶縁膜の比誘電率を測定した（実施例5～7）。なお、実施例6の第1加熱では、加熱温度を200℃として5分間加熱した後、加熱温度を350℃まで昇温し（昇温時間5分）、350℃となった後もさらに5分間加熱した。この結果、実施例5は実施例4とほぼ同一の比誘電率を有し、実施例6及び実施例7は実施例1～実施例3とほぼ同一の比誘電率を有した。このため、第1加熱温度を150℃～350℃としても、低誘電率の層間絶縁膜を得られることが確認できた。

#### 【0049】

以上説明したように、本実施の形態によれば、塗布膜の加水分解反応及び縮合反応が促進可能なpH雰囲気下に反応管2内を制御しているので、塗布膜の焼成反応が十分に進行し、低い熱処理温度で低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。また、低温、かつ、短時間の熱処理により低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。

#### 【0050】

また、本実施の形態によれば、第1加熱工程中に反応管2内の温度をキュア温度まで上昇させているので、熱処理時間を短くすることができる。

#### 【0051】

なお、本発明は、上記の実施の形態に限られず、種々の変形、応用が可能である。以下、本発明に適用可能な他の実施の形態について説明する。

#### 【0052】

上記実施の形態では、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液をスピニングコーティングして半導体ウエハ10に塗布膜を形成し、形成した塗布膜を焼成することにより形成された層間絶縁膜の場合を例に本発明を説明した。有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液としては、例えば、有機官能基を有するポリシロキサンが有機溶媒に溶解された溶液がある。また、この溶液中に、界面活性剤等の任意成分が添加されていてもよい。このように形成された層間絶縁膜

としては、例えば、ポーラスーメチルシルセスキオキサン（ポーラスーMSQ：Porous-Methyl Silsesquioxane）やMSQがあり、ポーラスーMSQからなる層間絶縁膜には、例えば、20nm以下の分子もしくは原子サイズの空孔が形成されている。

#### 【0053】

上記実施の形態では、第1加熱工程で反応管2内を酸性雰囲気下とし、第2加熱工程で反応管2内をアルカリ性雰囲気下とした場合を例に本発明を説明したが、第1加熱工程が塗布膜の加水分解反応を促進可能なpH雰囲気下であり、第2加熱工程が塗布膜の縮合反応を促進可能なpH雰囲気下であればよく、例えば、第2加熱工程をpH=6のような弱酸性雰囲気下としてもよい。

#### 【0054】

上記実施の形態では、酸性ガスに水素を用い、アルカリ性ガスにアンモニアを用いた場合を例に本発明を説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、塗布膜の焼成に悪影響を及ぼすことなく、反応管2内のpHを変化させることができるものであればよい。

#### 【0055】

上記実施の形態では、第1加熱工程において、第2加熱工程における所定の温度まで反応管2内を昇温した場合を例に本発明を説明したが、例えば、第1パージ工程において反応管2内を昇温してもよい。

#### 【0056】

上記実施の形態では、アンロード温度が350℃のように、ロード温度とは異なる場合を例に本発明を説明したが、アンロード温度とロード温度とを同一温度にしてもよい。この場合、連続的に熱処理する場合の時間を短縮することができる。

#### 【0057】

上記実施の形態では、バッチ式熱処理装置について、反応管2が内管3と外管4とから構成された二重管構造のバッチ式縦型熱処理装置の場合を例に本発明を説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、内管3を有しない単管構造のバッチ式熱処理装置に適用することも可能である。また、本発明は

バッチ式熱処理装置に限定されるものではなく、枚葉式の熱処理装置であってもよい。

### 【0058】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、低い熱処理温度で低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の実施の形態の熱処理装置を示す図である。

##### 【図2】

本発明の実施の形態の熱処理方法を説明するためのレシピを示した図である。

##### 【図3】

加水分解反応及び縮合反応の相対速度と、p h との関係を示す図である。

##### 【図4】

本発明の実施の形態の熱処理条件を示す図である。

##### 【図5】

熱処理温度と誘電率との関係を示す図である。

##### 【図6】

本発明の実施の形態の熱処理条件を示す図である。

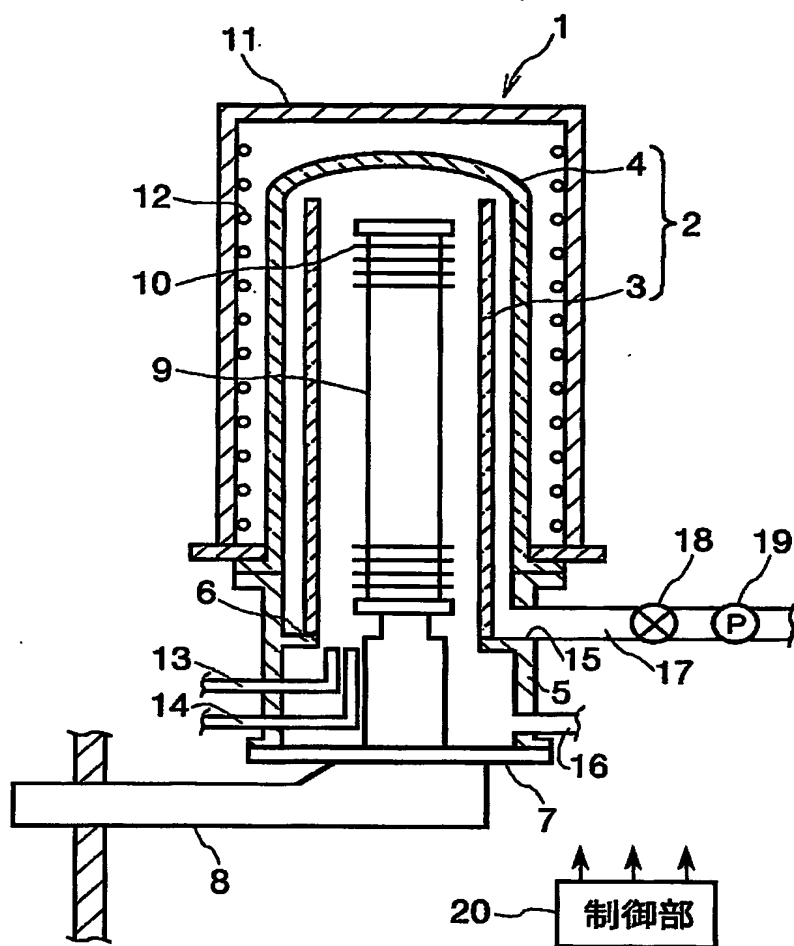
#### 【符号の説明】

- 1 熱処理装置
- 2 反応管
- 3 内管
- 4 外管
- 5 マニホールド
- 6 支持リング
- 7 蓋体
- 8 ボートエレベータ
- 9 ウエハポート

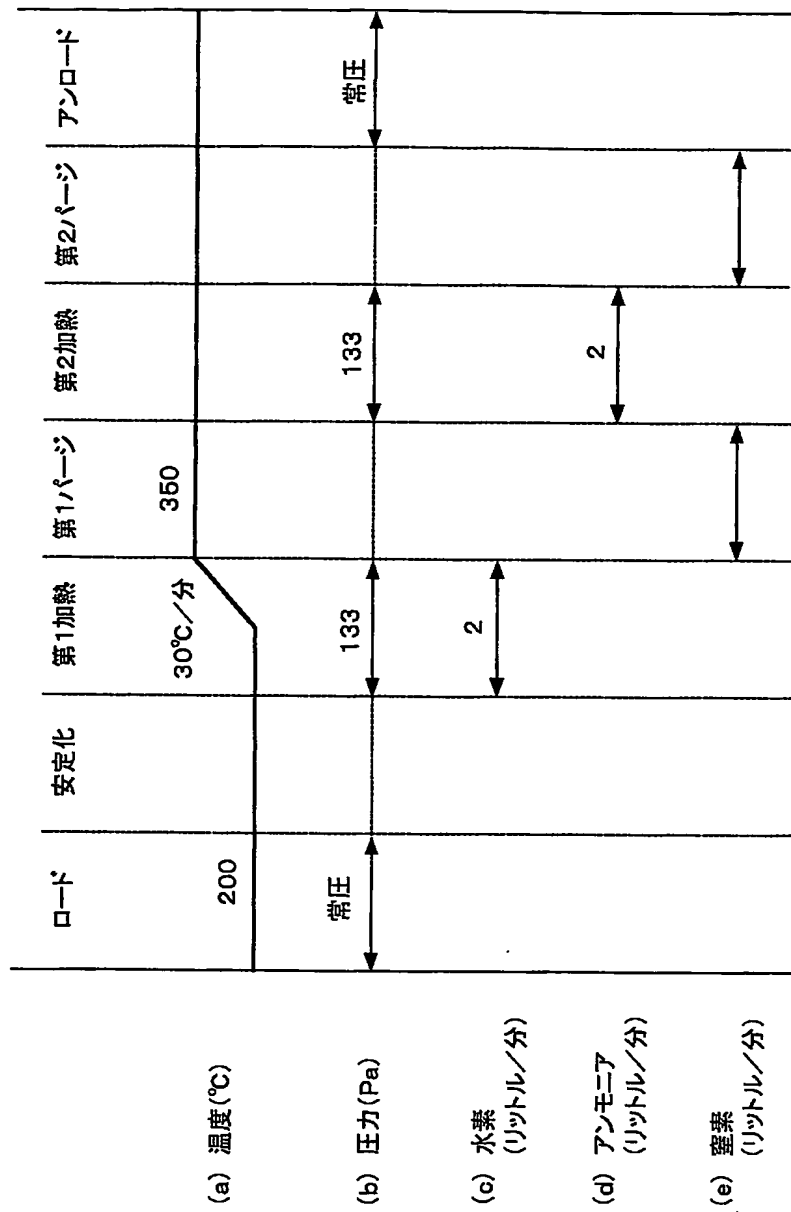
- 1 0 半導体ウエハ
- 1 1 断熱体
- 1 2 昇温用ヒータ
- 1 3 酸性ガス導入管
- 1 4 アルカリ性ガス導入管
- 1 5 排気口
- 1 6 パージガス供給管
- 1 7 排気管
- 1 8 バルブ
- 1 9 真空ポンプ
- 2 0 制御部

【書類名】 図面

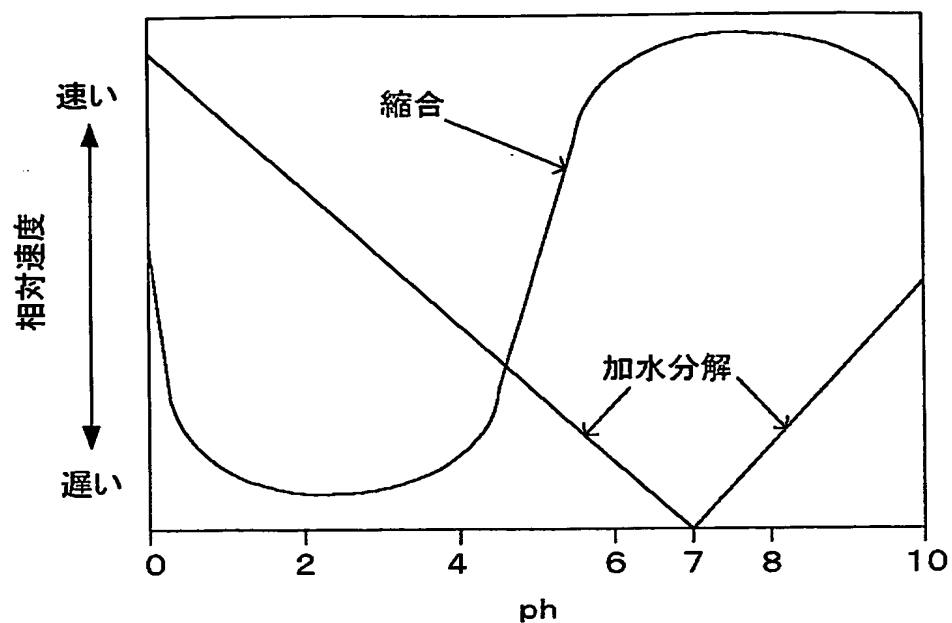
【図 1】



【図 2】



【図3】

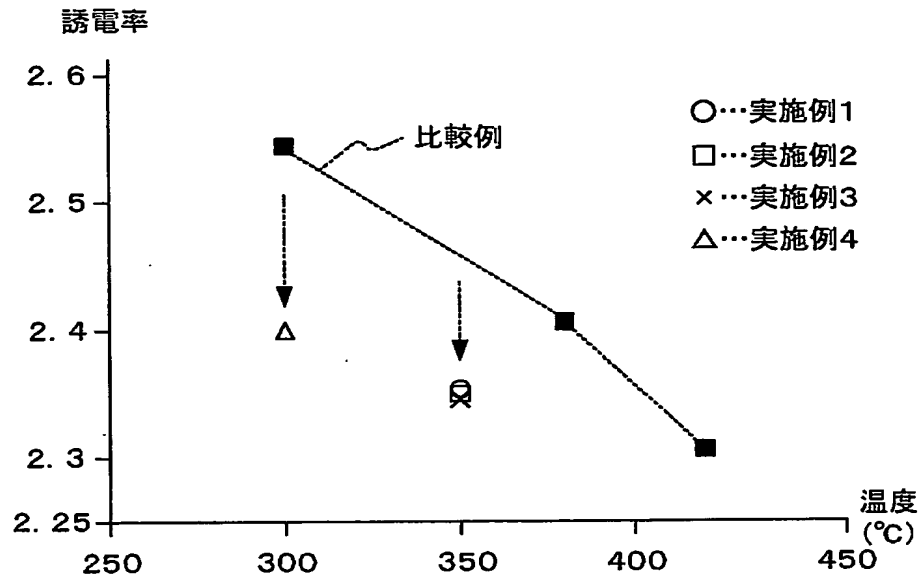


【図4】

	第1加熱			第2加熱	
	温度	加熱時間	昇温時間	温度	時間
実施例1	200℃	5分	5分	350℃	30分
実施例2	200℃	5分	5分	350℃	15分
実施例3	200℃	5分	5分	350℃	5分
実施例4	200℃	5分	3.4分	300℃	30分



【図 5】



【図 6】

	第1加熱			第2加熱	
	温度	加熱時間	昇温時間	温度	時間
実施例5	150°C	5分	5分	300°C	30分
実施例6	200°C (350°C)	5分 (+5分)	5分	350°C	30分
実施例7	350°C	5分	---	350°C	30分

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱処理温度の低い熱処理により低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる熱処理方法及び熱処理装置を提供する。

【解決手段】 熱処理装置 1 の反応管 2 内を昇温用ヒータ 12 により所定の温度に加熱する。次に、塗布膜が形成された半導体ウエハ 10 を反応管 2 内にロードする。続いて、反応管 2 内を所定の圧力で安定させ、酸性ガス導入管 13 から水素を内管 3 内に導入して塗布膜を加熱する。塗布膜を酸性雰囲気下で加熱した後、昇温用ヒータ 12 により、反応管 2 内を所定の温度に昇温するとともに、半導体ウエハ 10 の塗布膜を酸性雰囲気下で加熱する。次に、反応管 2 内のガスを排出し、アルカリ性ガス導入管 14 からアンモニアを内管 3 内に導入して塗布膜を加熱して、塗布膜をアルカリ性雰囲気下で加熱する。

【選択図】 図 1

特願 2003-121587

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000219967]

1. 変更年月日

2003年 4月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂五丁目3番6号

氏 名

東京エレクトロン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**